云 南 植 物 研 究 2002，24（6）：795～798
Acta Botanica Yunnanica

徐长卿中的一个新的 C_{21}甾体配糖体

谭 华[2]，李顺林[1]，郁志芳[2]，何红平[1]，沈月毛[1]，郝小江[1*]

（1 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室，云南 昆明 650204；
2 南京农业大学食品科技学院，江苏 南京 210095）

摘要：从传统中药徐长卿（*Cynanchum paniculatum* Ktag）根茎的乙酸乙酯提取物中分离得到 1 个新的 C_{21}甾体配糖体，经 1D，2D－NMR 波谱分析，确定其结构为新白薇甙元 C 3-O-β-D-夹竹桃吡喃糖甙（1）。

关键词：徐长卿；C_{21}甾体配糖体；新白薇甙元 C 3-O-β-D-夹竹桃吡喃糖甙；白前甙元 C
中图分类号：Q 946 **文献标识码：**A **文章编号：**0253－2700(2002)06－0795－04

A New C_{21} Steroidal Glycoside from *Cynanchum paniculatum*

TAN Hua[2]，LI Shun-Lin[1]，YU Zhi-Fang[2]，HE Hong-Ping[1]，
SHEN Yue-Mao[1]，HAO Xiao-Jiang[1]

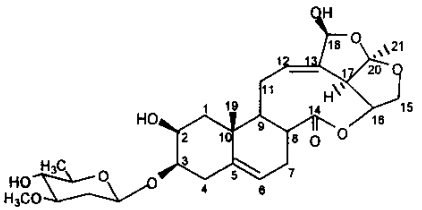
（1 *The State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Science*，Kunming 650204；2 *College of Food and Technology*，*Nanjing Agricultural University*，Nanjing 210095，China）

Abstract：A new C_{21} steroidal glycoside **(1)** was isolated from the root of *Cynanchum paniculatum* Ktag，its structure was elucidated to be neocynapanogenin C 3-O-β-D-oleandropyranoside by 1D and 2D－NMR technique.

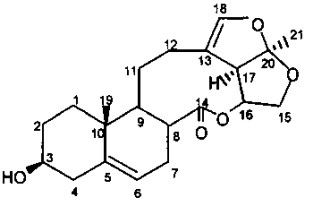
Key words：*Cynanchum paniculatum*；C_{21} steroidal glycoside；Neocynapanogenin C 3-O-β-D-oleandropyranoside；Glaucogenin C

徐长卿（*Cynanchum paniculatum* Ktag）为鹅绒藤属植物，是常用中药，在我国大部分省区都有分布。药用部位为根及根茎，具有降压、解毒、消肿、止痛等功能，用于治疗各种疼痛、皮肤病、毒蛇咬伤、跌打损伤、神经皮炎等症。贵州民间广泛用作妇科药，广西民间将其根泡酒，或将其全草制成水煎剂口服作避孕药（林玉旋等，1963）。本实验以山东产徐长卿的干燥根及根茎为原料，研究其化学成分，以寻找活性成分。从中分离得到丹皮酚，β－谷甾醇等化合物，其中有两个 C_{21}甾体化合物（1，2），化合物 1 鉴定为新白薇甙元 C 3-O-β-D-夹竹桃糖吡喃糖甙，是一新 C_{21}甾体配糖体。化合物 2 经 MS，^{1}H－及^{13}C NMR（表 1）等光谱分析，鉴定为白前甙元 C（glaucogenin C，2）（娄红祥等，1992；Nakagawa 等，1983）。

* 通讯联系人 E－mail：xihao@mail.kib.ac.cn
收稿日期：2002－06－11，2002－07－29 接受发表
作者简介：谭华（1976－）男，湖北人，在读硕士，主要从事食品科学研究。



1



2

化合物 1，无色粉末，FAB$^-$-MS **显示该化合物的分子离子峰** m/z 535 [M – H]$^-$。IR **光谱吸收峰** 3439，1724 cm^{-1} **表明该化合物含有羟基，酯基；**^{13}C NMR **和** DEPT **谱（表** 1**）显示该化合物中有两个双键（**δ 139.3，120.3，132.9，139.3**），**3 **个甲基，**1 **个甲氧基，**6 **个亚甲基（**1 **个为氧代亚甲基** δ 70.4**），以及** 13 **个次甲基（**8 **个为氧取代次甲基）和** 5 **个季碳（**1 **个为酯基** δ 179.2 **），说明该化合物是** 13/14、14/15 – **双裂环孕甾烷的配糖体（**Sugama **等，**1988**）。在** HMQC **实验中，位于** δ_C 20.5（C – 19）**的甲基信号与** δ_H 0.97 **的质子相关，**

表 1 化合物 1 和 2 的 NMR 数据（^{1}H NMR 500MHz，^{13}C NMR 125MHz，C_5D_5N，J：Hz）

Table 1 ^{1}H – and ^{13}C NMR data for **1** and **2**

Carbon	1		2	
	^{1}H	^{13}C	HMBC	^{13}C
1	2.29 (m) 1.35 (t, 12.3)	45.2 t	C2, C3, C9, C10, C19	37.2 t
2	3.89 (m)	69.9 d	C1, C3	32.7 t
3	3.60 (m)	84.8 d	C1′, C2	71.5 d
4	2.59 (m) 1.72 (m)	37.4 t	C2, C3, C10	43.5 t
5	/	139.3 s	/	142.0 s
6	5.43 (d, 4.5)	120.3 d	C7, C8	120.1 d
7	2.60 (m) 2.28 (m)	29.6 t	C5, C6, C8, C9, C14	30.5 t
8	2.48 (m)	40.8 d	C7, C9, C10	53.7 d
9	2.10 (m)	51.8 d	C8, C10, C19	41.2 d
10	/	38.5 s	/	39.1 s
11	2.48 (m) 2.28 (m)	30.3 t	C8, C9, C12, 13	24.4 t
12	5.59 (br d, 9.3)	132.9 d	C17	28.8 t
13	/	139.3 s	/	118.9 s
14	/	179.2 s	/	175.9 s
15	4.47 (dd, 7.6, 9.8) 4.17 (dd, 5.0, 9.8)	70.4 t	C16, C17, C20	68.2 t
16	5.76 (ddd, 5.0, 7.6, 8.1)	77.9 d	C14, C20	75.9 t
17	3.32 (d, 8.1)	55.9 d	C12, C13, C18, C20, C21	56.6 d
18	6.33 (s)	107.1 d	C12, C13, C17, C20	144.2 d
19	0.97 (s)	20.5 q	C1, C9, C10, C5	18.5 q
20	/	114.9 s		114.8 s
21	1.7 (s)	24.2 q	C17, C20	25.2 q
β-D-Ole				
1′	4.81 (d, 9.6)	99.3 d	C2′, C3	
2′	2.51 (m) 1.72 (m)	37.2 t	C1′, C3′, C4′	
3′	3.61 (m)	81.4 d	C4′, MeO-C3′	
4′	3.45 (m)	76.0 d	C3′, C5′, C6′	
5′	3.61 (m)	73.0 d	C3′, C4′, C6′	
6′	1.53 (d, 6.0)	18.4 q	C4′, C5′	
MeO-C3′	3.47 (s)	57.1 q	C3′	

在 HMBC 实验中，该质子与 δ_C 45.2 (t)，139.3 (s)，51.8 (d)，38.5 (s) 的碳有远程相关，因此确定 δ_C 45.2 (t) 的碳位于 C－1。在 HMQC 实验中，C－1 的亚甲基碳信号和 δ_H 2.29，1.35 的亚甲基质子相关，在 HMBC 实验中，δ_H 2.29，1.35 的质子和 δ_C 69.9 (d) 的碳 (C－2) 有远程 $^1H-^{13}C$ 相关，比较化合物 **1** 与鹅绒藤属植物中具有 **13**/14、14/15－双裂环的已知 C_{21} 甾体甙元 (白前甙元 A、B、C、D 以及新白薇甙元 B) 的碳谱数据 (娄红祥等，1992；张援虎，2000)，化合物 **1** 与新白薇甙元 B 的数据相似，区别在于化合物 **1** 的 C－7 化学位移为 29.6 (t)，而 C－2 的化学位移为 69.9 (d)，推测 1 的 C－7 位没有羟基而 C－2 位有羟基取代。另外据 NOE 实验，化合物 **1** 的 H－2 和 H－3 有 NOE 效应，同时参考文献 (张援虎，2000)，推断 C－2 的羟基为 β 取代。

化合物 **1** 中除甙元部分还有 7 个碳，化学位移分别为：99.3 (d)、37.2 (t)、81.4 (d)、76.0 (d)、73.0 (d)、18.4 (q)、57.1 (q)，经与文献数据对比推断该糖为 D－夹竹桃吡喃糖 (张玉鹅等，1992)。HMQC 实验指明与 δ 99.3 相连的氢的化学位移为 δ_H 4.81 (d，J = 9.6 Hz)，HMQC 和 HMBC 显示甙元的 H－3 质子 (δ_H 2.29) 与 δ 99.3 的碳相关，表明该糖与甙元 C－3 位成甙，从偶合常数可知，该糖以 β－甙键连接。由上分析可推断该化合物的结构为新白薇甙元 C 3-O-β-D-夹竹桃糖吡喃糖甙。该结构与 HRFAB$^-$-MS (found 535.2547，calc. 535.2543) 给出其分子式为 $C_{28}H_{40}O_{10}$ 一致。

实验部分

IR 光谱在 Bio-Rad FTS-135 型红外仪上测定，KBr 压片。FAB$^-$-MS 在 VG AutoSpec 3000 质谱仪上测定。^1H 和 ^{13}C NMR 光谱在 Bruker AM－400 超导核磁共振仪测得，C_5D_5N 为溶剂，TMS 内标。所有 2D NMR 光谱是在 Bruker DRX－500 光谱仪上测定。柱层析硅胶 (200－300 目，80－100 目，硅胶 H) 为青岛海洋化工厂生产，RP－18 及 RP－8 反相硅胶为德国 Merck 公司生产，LH－20 葡聚糖凝胶为进口分装，薄层层析用硅胶板 (GF－254) 由青岛海洋化工厂分厂生产。

干燥的徐长卿根茎 50 kg，粉碎，用 95% 的乙醇回流提取 3 次，每次 2 h，过滤，滤液减压浓缩，再在水和乙酸乙酯中分配，得乙酸乙酯提取物 250 g，该提取物经干柱层析，石油醚/丙酮 (4∶1－0∶1) 梯度洗脱，合并得 6 个部分，Ⅰ－Ⅵ。第Ⅲ部分 (23 g) 经硅胶柱层析，RP－18，RP－18 反向柱层析以及 LH－20 凝胶柱反复层析，纯化得化合物 **1** (88 mg) 及化合物 **2** (133 mg)。

化合物 1　无色粉末，HRFAB$^-$-MS (found 535.2547，calc. 535.2543)，给出其分子式为 $C_{28}H_{40}O_{10}$；$[\alpha]_D^{26.1}$ －39.96° (c 0.49，$CHCl_3$)；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3439，2975，1724，1635，1376，1310，1280，1165，1147，1070，907，848；FABMS m/z (%)：535 [M－H]$^-$ (60)，517 [M－H－18]$^-$ (16)，491 [M－H－44]$^-$ (19)，475 (39)，339 (18)，85 (100)；^1H 和 ^{13}C NMR 谱数据见表 1。

化合物 2　白前甙元 C (glaucogenin C)，无色针晶 (丙酮水)，分子式 $C_{21}H_{28}O_5$。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3500，2950，2850，1720，1655，1440，1372，1300，1270，1115，905。EIMS m/z (%) 360 [M$^+$] (50)，331 (35)，314 (50)，137 (100)。^1H NMRδ：0.94 (3H，s，H－19)，1.54 (3H，s，H－21)，3.44 (1H，d，J = 7.9Hz，H－17)，3.54 (1H，m，H－3)，3.85 (1H，dd，J = 8.2，10.0Hz，H－15β)，4.16 (1H，dd，J = 8.2，7.0Hz，H－15α)，5.30 (1H，dd，J = 9.27，7.8Hz，H－16)，5.40 (1H，d，J = 4.3Hz，H－6)，6.26 (1H，br s，H－18)，^{13}C NMR δ 值见表 1。其 ^1H－和 ^{13}C NMR 数据与文献一致 (娄红祥等，1992；Nakagawa 等，1983)。

致谢　本室仪器组梁惠玲，吴玉，余珍和何以能等老师测定光谱数据。

〔参 考 文 献〕

张玉鹅，阮金兰，丁惟培，1992. ^{13}C NMR 在 C－21 甾体甙结构研究中的应用［J］. 国外医药植物药分册，7（2）：51—56

Lin YX（林玉旋），Xu XJ（许学键），1963. A preliminary chemical study on *Pycnostelma paniculatum*（Bunge）K. schum［J］. *Acta Pharmaceutica Sinica*（药学学报），**10**：576—577

Lou HX（娄红祥），Li X（李铣），1992. C_{21} Steroidal constituents from *Cynanchum hancockianum*［J］. *Acta Pharmaceutica Sinica*（药学学报），**27**（8）：595—602

Nakagawa T，Hayshi K，Wada K，*et al*，1983. Studies on the constituents of Asclepiadaceae Plants L［］. The Structures of glaucogenin-A，-B，and -C mono -D-thevetoside from the Chinese Drug“ Pai-chi ’en ”*Cynanchum glaucescens* Hand-Mazz［J］. *Chem Pharm Bull*，**31**：870—878

Sugama K and Hayashi，1988. A glycoside from dried roots of *Cynanchum paniculatum*［J］. *Phytochemistry*，**27**（12）：3984—3986

Zhang YH（张援虎），2000. Studies on the C_{21} steroidal constituents of three species from Asclepiadaceae plants［D］，PH. D Dissertation of Institute of Botany，the Chinese Academy of Sciences（中国科学院植物研究所博士学位论文），86—87

* *

农业图书信息网简介

农业图书信息网（http：//www：agribook．net），是全国首家专营农业科技图书经营站点。本网集出版、零售、提供农业信息为一体，旨在以最短的时间、最快的速度、最好的服务将最新最好的农业科技图书送到广大农业科技工作者和寻求致富的农友手中。经营范围主要有：农林类、生物类、食品类、农业教材类、环保类、化工类等科技图书、报刊及音像制品。欢迎大家光临本网站，查询图书、下载目录。

门市地址：北京中关村南大街 12 号中国农科院幼儿园北门旁

通讯地址：北京中关村南大街 12 号中国农科院 266 信箱

邮编：100081　　电话：（010）62116838（兼传真）、62192273

http：//www．agribook．net

第 24 卷　　第 6 期

Vol．24 No．6